

含CO工业废气中 有机硫深度净化关键技术

宁平 李凯 易红宏 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

含 CO 工业废气中 有机硫深度净化关键技术

宁 平 李 凯 易红宏 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2014

内 容 简 介

本书共分7章, 主要内容包括: 羰基硫和二硫化碳的来源、危害及性质; 实验系统与实验方法; 微波煤质活性炭为载体催化剂的开发; 微波椰壳活性炭为载体催化剂的开发及再生研究; COS、CS₂ 同时催化水解反应动力学研究; 改性微波活性炭同时脱除 COS、CS₂ 机理分析。

本书可供化学、化工、环境工程方面的科研和工程技术人员以及相关工程领域的技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

含 CO 工业废气中有机硫深度净化关键技术/宁平, 李凯, 易红宏著. —北京: 冶金工业出版社, 2014. 1

ISBN 978-7-5024-6465-3

I. ①含… II. ①宁… ②李… ③易… III. ①有机硫化合物—应用—工业废气—废气净化 IV. ①X701

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 008735 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 杨 帆 版式设计 孙跃红

责任校对 禹 蕊 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6465-3

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 北京慧美印刷有限公司印刷

2014 年 1 月第 1 版, 2014 年 1 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 9 印张; 173 千字; 133 页

29.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿邮箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

近年来，磷化工、煤化工、合成氨等行业迅速发展，由此产生的有毒有害气体急剧上升，其中的 COS、CS₂ 属于典型的非常规大气污染物，对环境的污染和危害已成为我国大气污染必须关注的问题。磷化工是云南省的重要支柱产业之一，目前我国黄磷生产企业已超过 130 家，年产量已达到 80 万吨。在黄磷生产过程中，CO 含量达 85% ~ 95%，主要的杂质及其含量（体积百分比）为：O₂ (0.5% ~ 1%)，H₂O (1% ~ 5%)，HCN (100 ~ 350mg/m³)，PH₃ (750 ~ 1200mg/m³)，H₂S (800 ~ 1100mg/m³)，COS (700 ~ 1000mg/m³)，CS₂ (20 ~ 80mg/m³)。

由于黄磷尾气的成分和性质较为复杂，目前，多数的黄磷生产企业仍然以燃烧方式排放，这不仅使尾气中丰富的 CO 资源无法得以有效利用，且其燃烧产物对大气环境会造成二次污染。虽然部分企业对黄磷尾气进行回收，但仅用于烘干原料，有效利用率低于 30%。“云南省 2008 ~ 2012 年磷化工结构调整工作指导意见”明确规定要提高 1 万吨以上装置的磷炉尾气的利用率，其利用率须达 90% 以上，目的是要显著提高黄磷生产中资源的综合利用。因此，黄磷尾气综合利用已迫在眉睫。

我们前期对 COS 和 CS₂ 的单独脱除展开了较为系统的研究，但在实际的黄磷尾气中，二者是共存的，有必要对黄磷尾气中 COS 和 CS₂ 的同时脱除进行较为系统和深入地研究。目前脱除有机硫的方法可分

为湿法和干法两种。湿法主要包括有机胺类溶剂吸收法和液态催化水解转化法。湿法的投资及操作费用高、动力消耗大、操作复杂，而且远达不到精脱硫的要求。干法主要有加氢转化法、氧化法、吸附法和水解法等。加氢转化法存在一定的副反应。氧化法虽然脱硫效率高，但是投资费用较大，且氧化法会将黄磷尾气中的 CO 氧化。吸附法主要用于高精度 H_2S 的脱除，其反应温度较高，且会有副反应的发生。作为目前脱除有机硫的主要方法之一，水解法的能耗较低，黄磷尾气中本身含有一定量的水蒸气（1% ~ 5%），采用水解法脱除其中的 COS 和 CS_2 无需引入其他气体，可充分利用资源。与此同时，实现黄磷尾气中 COS、 CS_2 同时脱除，必须获得有机硫低温水解转化率高的催化剂。

近年来活性炭作为催化剂的研究受到国内外研究者的关注，因为其具有丰富及发达的微孔结构和良好的电导性，在一些反应中显示出较为理想的活性。我们在前期工作中，主要以市售煤质活性炭和市售椰壳活性炭为载体，负载铁（Fe）、铜（Cu）、镍（Ni）、锌（Zn）、锰（Mn）、钴（Co）、铈（Ce）、镧（La）等活性金属，对其单独催化水解 COS 和 CS_2 的活性进行了系统的研究和分析。结果表明活性炭的催化性能主要取决于其微孔结构和表面化学特性，后者主要指活性炭的表面氧化物，其可以提高活性炭的催化性能。

我们在项目组前期研究的基础上，根据黄磷尾气特征，采用催化水解法同时脱除黄磷尾气中的 COS 和 CS_2 ，以微波煤质活性炭和微波椰壳活性炭为载体，负载不同过渡金属氧化物和碱金属氧化物，对其 COS 和 CS_2 同时催化水解的性能进行了分析报道；初步探索改性微波活性炭同时脱除 COS 和 CS_2 的反应机理等问题；在理论研究的基础

上, 兼顾考虑催化水解工艺条件等应用基础问题, 为有机硫催化水解的研究应用及黄磷尾气的资源化利用提供了理论依据。

本书的内容基于课题组的研究, 在研究工作中, 唐晓龙、黄小凤、汤立红、王红妍、何丹、王驰、孙鑫、黄彬、王建根、向瑛、陈晨、李云东等做了大量的工作; 本书的内容还得到了国家“863 计划”项目、国家自然科学基金、云南省自然科学基金、昆明理工大学分析测试基金和昆明理工大学优秀博士培育计划项目的支持, 在此一并表示感谢!

同时也要感谢支持本书的同事同仁、学生和助手。由于时间仓促, 加之作者水平有限, 书中不足之处, 欢迎广大读者批评指正。

宁 平 李 凯

2013 年 9 月于昆明

目 录

1 概述	1
1.1 羰基硫和二硫化碳的来源、危害及性质	1
1.1.1 羰基硫和二硫化碳的来源及危害	1
1.1.2 羰基硫和二硫化碳的性质	1
1.2 羰基硫和二硫化碳脱除技术	3
1.3 羰基硫和二硫化碳催化水解技术	4
1.3.1 羰基硫和二硫化碳单独水解催化剂的制备	4
1.3.2 羰基硫和二硫化碳同时水解催化剂的制备	7
1.3.3 羰基硫和二硫化碳单独水解催化剂的失活及再生	8
1.4 羰基硫和二硫化碳单独水解反应动力学和反应机理研究	9
1.4.1 COS 和 CS ₂ 单独水解反应动力学	9
1.4.2 COS 和 CS ₂ 单独水解反应机理	10
2 实验系统与实验方法	12
2.1 实验研究技术(方案)路线	12
2.2 实验仪器及药品	13
2.3 催化剂活性测定及气体分析	14
2.4 催化剂的制备及性能评价指标	16
2.4.1 催化剂的制备方法	16
2.4.2 催化剂活性评价指标	16
2.5 催化剂表征	17
2.5.1 SEM/EDS	18
2.5.2 XRD	18
2.5.3 BET	18
2.5.4 XPS	18
2.5.5 TG-DTA	19
3 微波煤质活性炭为载体催化剂的开发	20
3.1 Fe/MCAC 催化剂活性评价	20

3.1.1	催化剂的制备方法	20
3.1.2	不同金属氧化物对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	21
3.1.3	焙烧温度对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	22
3.1.4	不同 Fe ₂ O ₃ 含量对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	26
3.1.5	不同碱种类和碱含量对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	27
3.2	Fe - Cu/MCAC 催化剂活性评价	29
3.2.1	催化剂的制备方法	29
3.2.2	第二金属组分的添加对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	29
3.2.3	不同 Fe : Cu 摩尔比对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	31
3.3	Fe - Cu - Ni/MCAC 催化剂活性评价	33
3.3.1	催化剂的制备方法	33
3.3.2	第三金属组分的添加对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	33
3.3.3	不同 Fe : Cu : Ni 摩尔比对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	37
3.3.4	失活 Fe - Cu - Ni/MCAC 催化剂的产物分析	40
3.4	实验工艺条件的影响	43
3.4.1	反应温度对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	44
3.4.2	相对湿度对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	45
3.4.3	氧含量对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	47
3.4.4	空速对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	49
3.4.5	进口浓度比对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	50
3.5	本章小结	51
4	微波椰壳活性炭为载体催化剂的开发及再生研究	53
4.1	Fe - Cu - Ni/MCSAC 催化剂同时催化水解 COS、CS ₂	53
4.1.1	催化剂的制备方法	53
4.1.2	催化剂的活性评价	54
4.2	实验工艺条件的影响	58
4.2.1	反应温度对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	58
4.2.2	相对湿度对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	60
4.2.3	氧含量对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	61
4.2.4	空速对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	63
4.2.5	进口浓度比对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	64
4.2.6	CO、H ₂ S 气氛对 COS、CS ₂ 同时催化水解活性的影响	65
4.3	催化剂再生实验研究	67

4.3.1 催化剂再生方法的选择	68
4.3.2 不同 N_2 吹扫温度对催化剂活性的影响	69
4.3.3 不同 KOH 含量对催化剂活性的影响	72
4.3.4 再生次数对催化剂活性的影响	74
4.3.5 水洗 + N_2 加热吹扫 + 浸碱 (碱洗) 再生机理的研究	75
4.4 本章小结	80
5 COS、CS₂ 同时催化水解反应动力学研究	83
5.1 COS 和 CS ₂ 催化水解反应动力学	83
5.1.1 动力学实验装置流程	83
5.1.2 动力学实验条件的选择	83
5.1.3 COS 和 CS ₂ 催化水解反应动力学实验	86
5.2 COS、CS ₂ 同时催化水解反应动力学拟合和确定	90
5.3 本章小结	91
6 改性微波活性炭同时脱除 COS、CS₂ 机理分析	93
6.1 BET 表征分析	93
6.2 SEM/EDS 表征分析	95
6.3 XPS 表征分析	97
6.3.1 失活前后样品 XPS 表征分析	97
6.3.2 不同氧含量下失活样 XPS 表征分析	101
6.3.3 不同相对湿度下失活样 XPS 表征分析	106
6.3.4 不同进口浓度下失活样 XPS 表征分析	112
6.4 改性微波活性炭同时脱除 COS 和 CS ₂ 的机理分析	116
6.4.1 实验和表征结果分析	116
6.4.2 改性微波活性炭同时脱除 COS、CS ₂ 反应机理的提出	117
6.5 本章小结	119
7 结论及建议	121
7.1 研究结论	121
7.2 建议	123
参考文献	124
附录 书中主要的字母缩写和符号说明	133

1.1 羰基硫和二硫化碳的来源、危害及性质

1.1.1 羰基硫和二硫化碳的来源及危害

羰基硫 (COS) 和二硫化碳 (CS_2) 广泛存在于大气环境中, 并且 COS 是大气层中对流层和平流层底的主要含硫气体, 它们的来源可分为自然源和人为源。COS 的自然来源主要包括海洋、陆地的释放气, 例如农田、沼泽地和火山喷发等。而大气中的 CS_2 和 COS 也有着密切的联系, 在大气中, CS_2 和 $\text{HO}\cdot$ 通过氧化反应过程可以生成 COS, 并且在大气颗粒物的表面, CS_2 可被催化氧化生成 COS。COS 和 CS_2 的人为源主要来自工业废气的排放, 其广泛存在于煤气、焦炉气、水煤气、炼厂气、天然气、克劳斯尾气以及其他化工行业尾气。

COS 和 CS_2 排放到大气环境中, 会对环境和生物造成非常严重的污染和危害。例如, 当 COS 和 CS_2 扩散到大气圈的平流层时, 会通过光解-氧化作用生成 SO_2 气体, 这是酸雨的主要来源之一, 与此同时有可能转化为硫酸盐的气溶胶, 引起大气层中臭氧的损耗, 加剧全球气候变化; 工业生产中的 COS 和 CS_2 对催化剂有毒害作用, 使其催化效果和使用寿命受到严重的影响; 同时由于 COS 和 CS_2 会通过缓慢的水解反应生成硫化氢 (H_2S), 腐蚀生产设备, 不仅给工业生产带来了严重的经济损失, 而且加大了设备投资和产品成本。与此同时, COS 和 CS_2 的吸入对人类身体健康存在较大的危害。其中, 空气中 COS 的最高允许浓度是 $10\text{mg}/\text{m}^3$, 因为使人致死浓度为 $8.9\text{g}/\text{m}^3$ 。COS 可以侵袭人类的神经系统, 会带来巨大的危害; CS_2 可通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体, 作用于人体的各个器官, 产生致畸、神经性衰弱、神经性麻痹、胚胎发育障碍和子代先天缺陷等症状, 危及人们身体健康。

1.1.2 羰基硫和二硫化碳的性质

1.1.2.1 羰基硫和二硫化碳的物理性质

COS 的直线构造为 $\text{S}=\text{C}=\text{O}$, 结构类似 CO_2 , 纯的 COS 气体无色无味, 是一种有毒气体。其微溶于水, 但是能速溶于醇、醇的碱溶液及甲苯。纯 CS_2 为无色的流动性液体, 具有芳香气味和甜味。工业品的 CS_2 为黄色液体, 具有类似烂

萝卜的难闻气味。作为典型的工业化学毒物, CS_2 靠近地面累积且不易挥发。其作为一种低沸点的液体, 当在混合气体中含量较低时, 以气体形态存在, COS 和 CS_2 主要物理性质如表 1-1 所示。

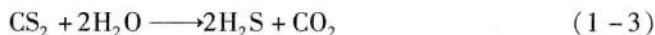
表 1-1 COS 和 CS_2 的物理性质

名称	分子式	分子量	密度 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	沸点 / $^{\circ}\text{C}$	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	临界压力 / MPa (atm)	临界密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	临界温度 / $^{\circ}\text{C}$
羰基硫	COS	60.07	2.104	50.20	-138.8	5.88 (58.00)	0.43	102
二硫化碳	CS_2	76.13	1.26	46.23	-111.9	7.62 (75.2)	0.37	279

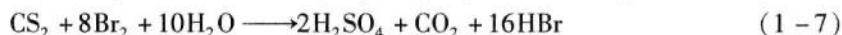
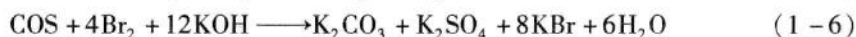
1.1.2.2 羰基硫和二硫化碳的化学性质

COS 和 CS_2 的化学性质较为相似, 它们可以在一定条件下发生水解、氧化和还原等反应, 主要的化学反应为:

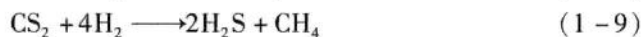
(1) 水解反应



(2) 氧化反应



(3) 还原反应



(4) 与二氧化硫的反应

当 COS 和 CS_2 与过量的二氧化硫混合, 且在较高的反应温度下可生成元素硫。



(5) 与氨和胺类物质的反应

氨和许多胺可与 COS 和 CS_2 迅速地反应。



(6) 与氢氧化钾的反应



1.2 羰基硫和二硫化碳脱除技术

一般情况下, COS 和 CS_2 的脱除方法可分为干法和湿法两种。其中, 湿法脱硫的过程是先对其进行分离和富集, 然后对其进行氧化, 最终生成单质 S 或者 H_2SO_4 。其中, 有机胺类吸收法和液相催化水解法是比较常见的湿法脱除 COS 和 CS_2 的方式。当进口的硫含量较高时, 适宜用湿法脱除, 但是湿法的投资费用较高, 不便进行操作, 且动力的损耗也较大。另外, 湿法脱除过程中需不断添加脱硫剂, 因此生产过程所产生的废液需再次处理。目前对于 CS_2 的湿法脱除较为常用的方法是有机胺类 (如乙醇胺等) 脱硫法, 但是该方法对于 CS_2 的脱除效果并不理想。

干法脱硫技术是利用催化剂或吸附剂的吸附作用或者催化转化作用将 COS 和 CS_2 脱除的过程, 常见的干法脱硫技术包括吸附法、水解法、加氢转化法和氧化法 (见表 1-2)。干法脱硫较湿法脱硫的精度高, 基本无动力消耗, 因此投资

表 1-2 干法脱除 COS 和 CS_2 的方法对比

方 法	优 点	缺 点
加氢转化法	转化率高, 如可以使石油裂化气中的 COS 的体积分数从 10^{-3} 降低到 4×10^{-8}	催化剂使用前需预硫化作用, 且床层硫化温度要在一定范围内; 当原料气中含有氧、一氧化碳、二氧化碳时, 还伴有脱氧反应和甲烷化反应。催化剂价格高, 易带来流程上的“冷热病”, 并且存在一定的副反应
氧化法	脱除效率较高	投资过高, 会将一些还原性气体氧化
吸附法	脱除效率较高	需在较高温度范围内再生, 因而增大了再生过程的操作成本, 且资金投入量大, 有副反应产生
水解法	反应温度低、能耗低、不消耗氢源、副反应少。COS 水解催化剂具有常温活性高、使用温域宽、抗中毒性强、转化吸收有机硫效率高、节能等优点, 广泛用于甲醇合成气、丙烯、煤气、二氧化碳、变换气等各种气体中 COS 的脱除	反应速度慢, 在工业条件下难以达到希望的水解率

费用也较低,与此同时,干法脱硫技术适合脱除含硫量较低的原料气。但由于 COS 和 CS₂ 本身不易脱除,所以传统的溶液吸收法和固体吸附法远达不到精脱硫的要求。

水解法脱除 COS 和 CS₂ 的过程是: COS 和 CS₂ 在催化剂上与 H₂O 发生水解反应生成产物 H₂S,而 H₂S 将被后续工段进一步脱除。水解反应的能耗较低,因为其反应温度不高,基本在 300℃ 以下就能完成,而且大部分原料气中含有水蒸气,无需引入反应物。与此同时,低温催化水解 COS 和 CS₂ 的过程可有效避免副产物的产生,所以目前有越来越多的研究者们对水解脱除 COS 和 CS₂ 的技术进行研究。

1.3 羰基硫和二硫化碳催化水解技术

1.3.1 羰基硫和二硫化碳单独水解催化剂的制备

COS 和 CS₂ 单独水解催化剂主要分为负载型催化剂和非负载型催化剂两种。目前常用的为负载型催化剂,其载体一般选用活性炭、Al₂O₃ 和 TiO₂,而活性组分常为碱金属、过渡金属、稀土金属氧化物等。而非负载型催化剂则以类水滑石为主,近年来对其他有相关的研究报道。

1.3.1.1 负载型水解催化剂

COS 和 CS₂ 的负载型固体水解催化剂主要有活性炭基、Al₂O₃ 基、TiO₂ 基等,并浸渍一定量碱(碱土)金属、贵金属、过渡金属、稀土金属等。催化剂的活性及使用寿命与催化剂的制备方法和制备条件有关,而且受反应条件的影响。提高催化剂综合性能的另一条途径是开发新型催化剂,如 TiO₂ 基活性高于 Al₂O₃ 基催化剂的活性,且 TiO₂ 基的抗氧化能力较强;而 ZrO₂ 基催化剂的活性高于 TiO₂ 的水解活性等。然而,单一活性组分制得的水解催化剂很难达到工业上需要的脱硫精度。中低温有机硫水解催化剂的开发具有很好的工业应用前景,故目前正在研制多种金属氧化物作为水解催化剂的活性组分,以达到工业上精脱硫的要求。

A 载体的选择

在催化剂制备的过程中,载体的选择是十分重要的,载体不仅需要良好的机械强度和抗烧结能力;而且其比表面积、表观结构等均会对催化剂的活性具有决定性的作用。对于 COS 和 CS₂ 水解催化剂,常用的载体分为两类:一类是金属氧化物基载体,例如 Al₂O₃ 和 TiO₂;另一类是非金属氧化物载体,如活性炭类。

目前,研究报道较多的催化水解 COS 和 CS₂ 所用的催化剂载体是 γ -Al₂O₃、TiO₂ 以及二者的混合物,并浸渍一定量的活性组分。其中; γ -Al₂O₃ 是一种多孔结构的物质,其热稳定性、吸附性、表面活性和机械强度较好,因此对其研究

也相对比较广泛。但是它的比表面积较小,抗硫酸盐的能力相对较差;而 TiO_2 的抗毒能力较强,活性也较 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 高。Dowling 等分别研究了 Al_2O_3 和 TiO_2 载体对 COS 和 CS_2 的脱除效率,研究认为,当没有 H_2S 、 SO_2 和 O_2 存在时, Al_2O_3 的活性较 TiO_2 要高,反之则 TiO_2 的活性较高。Laperdrix 等也得到了相似的研究结果,同时,他还认为 TiO_2 可减少催化剂表面硫酸盐的生成而引起的催化剂失活。他还对 Al_2O_3 、 TiO_2 和 ZrO_2 三种载体的失活行为进行了对比,研究发现三种载体的活性顺序依次为 $\text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$ 。同时, TiO_2 基催化剂抗硫酸盐能力较强,在工业应用中,以 TiO_2 为载体制备出的催化剂因其抗压强度高、操作温度较宽,故在一定程度上可提高该催化剂的经济效益和社会效益。究其 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的活性低于 TiO_2 的原因,Clark 等认为可能是因为原料气中含有 SO_2 时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 CS_2 催化水解有一定的局限性。而 TiO_2 、 ZrO_2 是效果相对较好的水解催化剂载体,当反应温度分别是 210°C 和 205°C 时,其水解效率均达到 90%,其反应温度较 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂有大幅度降低。

活性炭(AC)作为一种特殊的载体,其微孔结构丰富,比表面积较大,孔隙较高,在一些反应中体现出较高的活性。在低温精脱硫过程中,活性炭起到了重要的作用,而对 COS 和 CS_2 的脱除来说,要想提高活性炭的催化活性,必须在活性炭载体上负载相应的活性组分。Fan Huiling 等通过研究发现,反应温度的升高有利于 COS 气体在反应初期时的吸附量增大。 K_2CO_3 作为活性组分催化水解 COS,温度升高后,水解反应的速率增加,水解产物 H_2S 被活性炭吸附,从而抑制了 COS 的水解反应,导致 COS 吸附量急剧下降。Wang 等研究了在低温环境中, Ce-K/AC 催化剂催化水解-氧化脱除 CS_2 ,而水解产物 H_2S 被完全转化成单质硫或硫酸盐。

易红宏等选用煤质活性炭作为载体,负载一定量的 Fe_2O_3 制备出催化水解 COS 催化剂,催化水解效果较好,维持 100% COS 转化率的时间为 120min,王红妍等也采用煤质活性炭为载体制备出 Mn/AC 催化剂,该催化剂在反应温度为 $40\sim 70^\circ\text{C}$,空速为 $1000\sim 2500/\text{h}$,水汽含量为 $2.40\%\sim 6.20\%$,COS 质量浓度为 $0.9\sim 2.5\text{g}/\text{m}^3$ 下具有较高的脱硫精度和稳定性。He Dan 等,采用同样的方法制备出 Fe/AC 催化剂用于催化水解脱除 CS_2 ,研究发现,该催化剂对 CS_2 也有一定的脱除效率,该催化剂在反应温度为 50°C ,空速为 $7000/\text{h}$,水汽含量为 3.0% , CS_2 质量浓度为 $138\text{mg}/\text{m}^3$ 下具有较高的脱硫精度。

Li Wang 等人考察了不同种类的活性炭载体在相同制备条件和操作条件下脱除 CS_2 的效果,研究发现,木质活性炭脱硫效果明显优于椰壳活性炭和煤质活性炭,其硫容依次为木质活性炭 > 椰壳活性炭 > 煤质活性炭。因为木质活性炭具有丰富的中孔和大孔结构,以及表面具有较为丰富的活性组分。

B 活性组分与助剂的选择

碱、碱土金属作为活性组分可以提高催化剂的水解活性。经研究表明^[51,53]在低温(30~80℃)下 K_2O 不仅能够提高 COS 、 CS_2 水解催化剂的反应活性,还能增强其稳定性。于丽丽通过实验研究表明,碱种类对 COS 的水解活性影响很大,煤质活性炭负载5%的 Fe_2O_3 及8%的 KOH 后,100%的 COS 转化率维持的时间为180min,同时出口没有检测到 H_2S ,不同碱种类催化活性的顺序为: $KOH > Na_2CO_3 > NaHCO_3$ 。George 经研究得到相似的结论,发现引入少量的 $NaOH$ 对 COS 的水解效率有较大幅度的提高。Barry Thomas 等分别在 $\gamma-Al_2O_3$ 上添加了 Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Si^{2+} 等碱性离子,考察其对 COS 脱除效率的影响,研究发现仅仅 K^+ 和 Cs^+ 会使 COS 的转化率有持续的改善,有趣的是 Na^+ 和 Mg^{2+} 的添加会在最初阶段对 COS 的脱除有明显的促进作用,而随着时间的增加,其活性会明显下降。

近年来,大多数水解催化剂均采用一种或几种过渡金属、碱或碱土金属、稀土金属的混合物浸渍,取得了较好的催化水解效果,且水溶性流失也都较单纯的碱金属有所下降。例如,John, Hongmei Huang 等发现 Cu 对 COS 水解活性的促进作用发生在反应的初始阶段,随着反应进行,其活性比纯的载体效果还要差,而 Ni 和 Zn 的催化性能比较稳定,且优于纯的氧化铝载体。Tongs 通过研究提出了促进催化剂的活性与材料 $M-S$ 键的结合能关系,其中, $Fe-S$ 键能够为催化剂最佳的表面活性。文献[72]中以二氧化钛为活性组分,与其他组分混合制得LYT-511型水解催化剂,该催化剂在硫和氧含量较高的情况下对 COS 和 CS_2 的转化率可达96%(反应温度150~350℃),其应用前景较为乐观。余春等分别将 TiO_2 和 V_2O_5 作为活性组分负载在 $\gamma-Al_2O_3$ 载体上制备出脱硫催化剂,在一定条件下催化水解 CS_2 的转化率均在30%以上,而且它们都具有良好的抗氧中毒能力。与此同时,有研究认为,多种活性组分的组合可改变催化剂表面碱性官能团的分布,以此使催化剂的使用寿命得以延长。Krishna K. Pandey 考察了 COS 和 CS_2 与过渡金属复合物的反应,研究发现, CS_2 与金属氧化物的反应要比 COS 与金属氧化物的反应困难,故用过渡金属氧化物脱除 COS 较脱除 CS_2 容易。严明佳对 COS 的催化水解做了研究,以堇青石为催化剂载体, $\gamma-Al_2O_3$ 和 $La(OH)_3$ 为活性组分,研究反应温度较低条件下, COS 水解活性随负载量的增大而增加。

近几年,稀土氧化物的催化性能被人们所重视,Yiqun Zhang 研究了稀土金属氧化物催化水解 COS 的活性,研究表明,稀土金属氧化物的水解活性与其生成硫氧化物的难易程度有着一定的关系。Yanqian Gu 等研究发现稀土氧化铈能够使贵金属 Pt 在催化剂上的分散度增强,提高 COS 的水解活性。王丽等^[51]对稀土金属氧化物水解 CS_2 的活性做了相关研究,他们选择活性炭为载体,考察了金属氧化物种类、含量对催化水解 CS_2 的影响,研究表明 Ce 和 K_2CO_3 的含量分别为

5% 和 14% 时, 催化剂具有最佳的催化水解活性, 其在一定反应条件下转化率可达到 90% 以上。宁平等考察了复合金属氧化物对 COS 水解活性的影响, 结果表明, 当煤质活性炭上负载的 Fe : Cu 摩尔比为 10 : 1 时, 所得的催化剂催化水解 COS 的活性最高, 240min 时 COS 转化率仍高于 95%, 并且, 在此基础上添加稀土 Ce, 且其含量在 $n(\text{Fe}) : n(\text{Ce}) = 20$ 时水解催化效果较好。

1.3.1.2 非负载型水解催化剂

A 类水滑石催化剂

水滑石 (Hydrotalcite) 是一种层状结构的黏土, 1942 年, Feitknecht 等人通过人工方法, 将金属盐溶液与碱金属氢氧化物进行混合反应, 合成了水滑石材料, 并提出了水滑石的双层结构模型。Miyata 等对水滑石的结构特点进行了详细的研究, 并对其作为一种新型催化材料进行应用并开展了探索性研究。到 20 世纪 80 年代, Reichle 等提出了水滑石及其煅烧产物能够在催化反应中得以应用的结论。90 年代至今, 越来越多的学者对其进行了研究和开发, 其独特的结构以及阴离子的可交换性, 使得人们越来越重视到水滑石及其焙烧产物所潜在的应用价值。

类水滑石类化合物 (Hydrotalcite-like Compounds) 的主体属于层状的复合氢氧化物, 这种物质是由两种金属氢氧化物组成的, 这类化合物通常由人工合成。近年来, 这类化合物被越来越多的研究者重视。作为一种新型催化剂材料, 研究者们对其结构、反应性能以及反应机理做了深入的探索, 研发了多种具有催化/吸附性能的水滑石材料。王红妍, 易红宏等制备出不同种类的新型类水滑石复合氧化物, 用于催化水解 COS, 研究表明, 其催化水解效果比较理想。例如, 以 Co - Ni - Al 类水滑石为前躯体所制备的催化剂, 当 Co 和 Ni 的摩尔比为 0.25 : 1, 焙烧温度为 350℃, 晶化温度为 50℃, $n(\text{M}^{2+})/n(\text{M}^{3+}) = 2$, 合成 pH 值在 9 左右, 合成温度为 25℃ 时制备的催化剂催化水解 COS 效果最好。并且添加稀土元素 La 或者 Ce 后, 催化剂水解活性有所提高。

B 其他种类催化剂

采用过渡金属氧化物、稀土金属氧化物等直接脱除 COS 或者 CS₂ 的研究也有相应的报道。Eiji Sasaoka 对 ZnO 和 COS 之间的反应进行了研究, 发现 H₂S 和 ZnO 可以较容易发生反应, 其中大部分 COS 被催化水解成 H₂S, 只有少部分的 COS 可以与 ZnO 反应。同时, H₂ 的引入可以促进 COS 转化成 H₂S, 而水蒸气的引入有利于 COS 与 ZnO 直接反应。A. Sahibed - Dine 等对 CS₂ 在 Al₂O₃、ZrO₂、ZnO、CeO₂ 上的反应进行了研究, 研究表明 CS₂ 是先吸附在这些金属氧化物表面, 然后发生水解反应。

1.3.2 羰基硫和二硫化碳同时水解催化剂的制备

目前, 针对 COS 和 CS₂ 同时水解催化剂的制备和开发尚未有较为深入的研

究报道,上官炬等对不同氧化铝基催化剂催化水解脱除 COS 和 CS₂ 的活性进行了对比分析,研究发现,氧化铝基催化剂上 COS 水解转化率远远高于 CS₂。K₂O 和 Pt 的引入可以有效提高 COS 和 CS₂ 的水解效率,另外,弱表面碱性中心和次弱碱性中心作为活性中心均参与了 CS₂ 的催化水解反应,但是 COS、CS₂ 水解过程的活性中心应该主要属于弱碱性中心。他们研究还发现 COS 在 Pt-K₂O/Al₂O₃ 催化剂上可以实现低温水解,而 CS₂ 的水解反应则要在高温条件下才能实现。

1.3.3 羰基硫和二硫化碳单独水解催化剂的失活及再生

1.3.3.1 水解催化剂失活的原因

导致 COS 和 CS₂ 水解催化剂失活的原因普遍认为是硫的沉积或硫酸盐化所致。林建英等对失活催化剂进行了研究,认为催化剂失活是由于催化表面生成硫酸盐或者单质硫所致。梁美生等研究发现只有当硫化氢和氧共存时,才会导致催化剂失活,并且当反应温度过高时有利于硫酸盐的生成。一般认为,低温下 (<200℃) 催化剂失活的主要原因是硫的沉积,而高温 (>200℃) 时,催化剂失活的主要原因则是硫酸盐的生成。相关研究发现,催化剂表面碱中心的碱含量和反应生成的 SO₄²⁻ 物种对催化剂的活性有比较大的影响,催化剂表面生成的硫酸盐物种会使催化剂的比表面积下降,抑制了催化剂的水解活性。黄镛等认为,当反应温度过高时,水解催化剂容易生成硫酸盐使其中毒,且随着温度的增加,硫酸盐生成速率也随之增加。刘峻峰等研究发现,造成 COS 催化剂中毒的主要原因是 COS 很容易在催化剂表面发生水解反应产生 CO₂、H₂S、单质 S 以及 HCO₃³⁻、HSO₃³⁻ 及 SO₄²⁻ 等物种,这些物种的产生在一定程度上抑制了催化水解的反应,使催化剂中毒失活。

研究发现原料气的组分及工况条件对催化剂中毒也有比较大影响。Lavalley 研究表明,二氧化硫的存在能使催化剂的活性降低。周广林等通过对新鲜催化剂和失活催化剂的对比,表明大量硫和氧沉积在催化剂的表面是导致催化剂失活的主要因素,其反应式为:



黄劲等对导致 COS 水解催化剂失活的因素进行了总结,这些因素主要包括 O₂ 含量,CO₂ 含量,H₂S 含量,水汽含量,SO₂ 含量以及反应温度等。这些原料气中的杂质气体与 COS 气体在催化剂表面产生竞争吸附,从而抑制 COS 的吸附与水解。王国兴等认为催化剂失活很可能是因为水汽在催化剂的微孔中产生凝结现象,所以可通过适当减少水汽含量来抑制其对催化活性的影响。

抑制催化剂失活的主要方法有以下几点:首先是要尽量降低催化水解的反应